POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP3212443
Publication date: 1991-09-18

Inventor: NIINO MASAHIKO
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08L59/00

- european:

Application number: JP19900007216 19900118

Priority number(s): JP19900007216 19900118

Report a data error here

Abstract of JP3212443

PURPOSE:To obtain the subject composition having improved coating properties and hot stamping properties, excellent in decoration properties and suitable for, e.g. a monolithic molding of a key top of a keyboard and a stem thereof by blending a polyoxymethylene resin with a specified mound of a specified polyester copolymer. CONSTITUTION:With (A) 50-97wt.% polyoxymethylene resin, (B) 3-50wt.% polyester copolymer having 2000-50000, preferably 5000-30000 number-average molecular weight composed of one or more alcohol components (e.g. ethylene glycol or propanediol) selected from 2-12C aliphatic diols and one or more acid components (e.g. oxalic acid or malonic acid) in which 20mol% or more, preferably 30-80mol% components are selected from 4-8C aliphatic dicarboxylic acids is blended.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑲ 日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-212443

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)9月18日

C 08 L 59/00 //(C 08 L 59/00 67:02)

LMP 8215-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

60発明の名称

ポリオキシメチレン樹脂組成物

②特 願 平2-7216

②出 願 平2(1990)1月18日

⑫発 明 者

二井野

雅彦

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑪出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

邳代 理 人 弁理士 野崎 銕也

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオキシメチレン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1)ポリオキシメチレン樹脂50~97重量%とアルコール成分が2~12個の炭素原子を有する脂肪族ジオールの中から選ばれる1種以上であり酸成分のうち20モル%以上が4~8個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の中から選ばれる1種以上であるポリエステルコポリマー3~50重量%からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、装飾性に優れたポリオキシメチレン 樹脂組成物に関する。更に詳しくは、塗装性及び ホットスタンプ性に優れたポリオキシメチレン樹 脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

ポリオキシメチレン雄脂はパランマのよれた雌

械的性質と優れた潤滑性を持つエンジニアリング 樹脂であり、各種の機構部品をはじめ〇A機器等 に広く使用されている。

しかしながら、このポリオキシメチレン樹脂に も高結晶性樹脂であるが故に塗装性を初めホット スタンプ性等の装飾性に著しく劣るという大きな 欠点がある。

加するという記載がある。しかし、上記の公報に 書かれているポリエステルをポリオキシメチレン 樹脂に添加しても当然のことながらポリオキシメ チレン樹脂の塗装性やホットスタンプ性は殆ど改 良されない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、従来ポリオキシメチレン樹脂が持ち得なかった塗装性とホットスタンプ性を特定のポリエステルコポリマーを添加することにより改良するところにある。

(課題を解決するための手段)

即ち、本発明はポリオキシメチレン樹脂50~97 重量%とアルコール成分が2~12個の炭素原子を 有する脂肪族ジオールの中から選ばれる1種以上 であり酸成分のうち20モル%以上が4~8個の炭 素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の中から選ば れる1種以上であるポリエステルコポリマー3~ 40重量%からなるポリオキシメチレン樹脂装飾用 組成物を提供するものである。

本発明の組成物で用いられるポリオキシメチ

レングリコール、プロパンジオール・(1.2)、プロパンジオール・(1.3)、 2.2' - ジメチルプロパンジオール・(1.4)、 ブタンジオール・(1.4)、 ブタンジオール・(1.4)、 ブタンジオール・(1.5)、 ペンタンジオール・(1.5)、 ペキサンジオール・(1.6)、 ペプタンジオール・(1.7)、 オクタジオール・(1.8)、 ノナンジオール・(1.9)、 デカンジオール・(1.10)、ドデカンジオール・(1.12)、 ピナコール、シクロペキサン・1.2 - ジオール、シクロペキサン・1.2 - ジオール、シクロペキサン・1.4 - ジオール等である。特に好ましくは、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオールが好ましい。

酸成分としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セパチン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタリン・1.5 - ジカルボン酸、

レン樹脂とは、ホルムアルデヒド単量体またはその3量体(トリオキサン)もしくは4量体としてを原料としてを原料としてなる。また、実質的にオキシメチレンは上記原料、エーテルとが、カールのカールのカールをから製造されたオキシメチクルのホーテルとから製造されたカールのカールのカールをから製造されたカールのカールをから製造されたカールをからしまた。分別である。また、分岐化されたオキシメチレンコポリマーである。また、分岐化されたオキシメチレンコポリマーをもしまする。

本発明で用いられるポリエステルコポリマーとは、アルコール成分が2~12個の炭素原子を有する脂肪族ジオールの中から選ばれる1種以上であり酸成分のうち20モル%以上が4~8個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の中から選ばれる1種以上であるポリエステルコポリマーである。

アルコール成分としては、具体的には、エチ

2.7 - ジカルボン酸、 4.4 - ジカルボキシ・ジフェニル、ピス(4 - カルボキシフェニル) - エタン、ピス(4 - カルボキシフェニル) - エーテル、 1.2 - ピス - (4 - カルボキシフェニル) - エーテル、 2 - ピス - (4 - カルボキシフェニル) - エタン、アントラセン - 5.10 - ジカルボン酸、アントラセン - 1.5 - ジカルボン酸、アントラセン - 2.6 - ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等である。好ましくは、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、テレフタル酸、イソフタル酸である。

本発明におけるポリエステルコポリマーは公知の方法により製造される。例えば、米国特許3023192 号明細書に記載の方法、即ち、ジカルポン酸またはジメチルエステル形のジカルポン酸とジオールと有機チタネート触媒の存在下に150ないし 260℃の温度に加熱する方法である。製造時に触媒として残留するチタン成分はできるだけ少ないものが本発明におけるポリエステルコポリマートして遅れている。チタンル合物け等してポ

リオキシメチレン樹脂の成形時の熱安定性を損ねるためである。好ましくは、チタンとして0.05重量%以下の含有量のものが好ましい。さらに好ましくは0.03重量%以下である。

本発明のポリエステルコポリマーは酸成分のうち20モル%以上が4~8個の炭素原子を別とかる。さらに30モル%以上がそのジカルボン酸である。さらいのであることが好ましい。この4と上限としては80モル%以下が好ましい。この4つと大変原子をものだがあればない。なりのがある。とればないのがラス転移温度をあるとながらればなったのがある。とればないである。とればなったのではなっていると考えている。

本発明におけるポリエステルコポリマーの数平均分子量は好ましくは、 2.000~50.000である。 さらに好ましくは 5.000~30.000である。

本発明のポリエステルコポリマーは、ポリオキ

ソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネー ト、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、 イソホロンジイソシアネート、フェニレンジイソ シアネート、トルエンジイソシアネート、キシ レンジイソシアネート、ナフタレンジイソシア ネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジ メチルジフェニルメタンジイソシアネート、ジメ チルジフェニレンジイソシアネート等のジイソシ アネート化合物、或は (3)トリフェニルメタント リイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート 等のトリイソシアネート化合物、或は上記のイソ シアネート化合物に対応するイソチオシアネート 化合物、或は上記ジイソシアネート化合物の2盘 化物、3 量化物等の多量化物、或は上記芳香族イ ソシアネート化合物の水添加イソシアネート化合 物、或は上記イソシアネート化合物のアルキル基、 アリル基、アリール基、ヘテロ原子を含む置換基 等による置換体、或は上記イソシアネート化合物 の異性体、或は上記イソシアネート化合物と分子

シメチレン樹脂に対し、3~50重量%を添加することができる。3重量%に満たないと塗装性或はホットスタンプ性は殆ど改良されず、50重量%を越えてもその改良効果は向上せず機械的強度の低下が著しいためである。さらに好ましくは10~30重量%である。

本発明の組成物は、必要に応じ、ポリオキシメチレン樹脂とポリエステルコポリマーとのカップリング剤やその触媒を使用することができる。

カップリング剤としては、イソシアネート化合物、触媒としては、三級アミンが好ましい。

本発明で用いられるイソシアネート化合物とは 分子中にイソシアネート基或はイソチオシアネート基を1個以上含有する化合物である。具体的に は、(1)ヘキシルイソシアネート、オクチルイソ シアネート、オクタデシルイソシアネート、シク ロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシア ネート、トリルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物、或は(2)ヘキサメチレンジ

合物との反応生成物(イソシアネート基が残っているもの)等も含まれる。これらのイソシアネート化合物は2種類以上を併用して用いることができる。このイソシアネート化合物の具体例は、用いるイソシアネート化合物を何等限定するものではない。

また、本発明で用いられるイソシアネート化合物の配合量は 0.5~5.0 重量%である。 0.5重量%に満たないとカップリング剤としてのイソシアネートの添加効果が現れず 5.0重量%を越えると、ポリオキシメチレン樹脂の成形加工性を著しく低下させるためである。その中でも本発明の効果を最大限に発揮できる最も好ましい範囲は 1.0~3.0 重量%である。さらに好ましくは2官能性イソシアネートが望ましい。

次に、触媒として用いる三級アミンについて説明する。本発明における三級アミンとは、一般式(以下余白)



 (R^1, R^2, R^3) は、それぞれ炭素数 $1 \sim 22$ のアルキル基、置換アルキル基、炭素数 $1 \sim 22$ のアリール基、或は置換アリール基の中から選ばれる置換基である。)

業環境等の点から押出機が最適である。この押出機の種類としては1軸、2軸、ベント付、ノーベントタイプ等があるが、いずれの押出機によっても、本発明の組成物を調整することができる。 混合の温度は使用するポリオキシメチレン樹脂の 融点以上であり、 180~240 ℃の範囲の温度で十分押出可能である。混練に要する時間は、ポリオキシメチレン樹脂を単独で押出するに要する時間とほぼ同等で十分である。

以上、本発明組成物を調整するための混練条件を示したが、混練方法や条件については、前記のみに限定されず、ポリオキシメチレン樹脂組成物を調整するのに用いられる公知の方法や条件の中から任意のものを用いることができる。

尚、本組成物には通常プラスチックスに添加される酸化防止剤或は/及び光安定剤或は/及び無機フィラー或は/及び顔料等を同時に添加することができる。また、通常ポリオキシメチレン樹脂に添加されるポリアミド、メラミン、メラミン誘

本発明のポリオキシメチレン樹脂装飾用組成物は、たとえばニーダー、ロールミル、押出機等の通常樹脂溶融体の混練に用いられる公知の装置を用いて、ポリオキシメチレン樹脂の融点以上の温度で溶融混練することによって調整することができる。溶融混練装置としては、酸素の遮断や、作

当然添加することができる。

本発明の組成物の用途としては、キーボードの キートップとステムの一体成形品、自動車のアウ タードアハンドル、文字車、ハウジング、レバー、 等がある。

〔発明の効果〕

本発明は、ポリオキシメチレン樹脂に特定のモノマー組成からなるポリエステルコポリマーを添加することによって、本来ポリオキシメチレン樹脂が持ち得なかった塗装性とホットスタンプ性を驚くべきほどに改良することに成功したものであり、従来の公知のポリエステルコポリマーの添加では決して得られなかった優れた装飾性を持ったポリオキシメチレン樹脂組成物を提供することに成功したものである。

(実施例)

次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例によりなんら限定されるものではない。

下の通り行った。

(碁盤目試験)

本発明でいう装飾性の評価のため行う試験で あって、塗料膜或は接着フィルムとサンブルの接 着強度試験である。

サンプル上に接着された塗料膜或はフィルム (以下接着膜と略称)の上にナイフで直交する 縦・横口本ずつの平行線を1 mm間隔で引いて、1 cdの中に 100個のます目を作る。ます目の上にセロハンテープを張り、ついでセロハンテープを剥離させたときの接着膜の剥離したます目の数を測定する。剥離したます目の数が少ない程接着膜の接着強度が強い。

実施例1~12及び比較例1~8

両末端アセチル化されたポリオキシメチレンホモポリマー粉末を米国特許2998409 号明細書にある公知の方法で製造した。このものの固有粘度は1.2 であった(固有粘度は2重量%のアルファピネンを含有するp・クロロフェノール溶液に重合体 0.1重量%を溶かし60℃にて測定した)。また、

レンコポリマーを米国特許3027352 に記載の公知 の方法で重合した。このポリマーの固有粘度は 1.1 でメルトインデックスは10.0g/10分であっ た。80℃で3時間乾燥されたこのポリオキシメチ レンコポリマーに実施例1と同方法で表 - 5 に示 す配合でプレンドし、前記の押出条件で溶融混練 した。その後カッターで切断されてできたペレッ トを前記の平板に成形し、ホットスタンプ性を評 価した。用いたスタンピングホイルの各構成層 成分は、サンプルに接触させる側の層から順 に 1) アクリル樹脂系サイジング剤層(厚さ2ミ クロン)、2)メタライジング層(厚さ 0.1ミク ロン)、3)アクリル樹脂系トップラッカー層 (厚さ5ミクロン)、 4) シリコンワックス系リ リースコート層(0.05ミクロン)、5)ポリエス テルフィルム(厚さ23ミクロン)である。このス タンピングホイルをサンプルと厚さ5㎜の耐熱シ リコーンゴムシートで挟み神藤金属工業所製卓上 小型プレスで、シリコーンゴム側からのみプレス

ASTM D1238-57T (E条件)でのメルトインデックスは 9.0g /10分であった。このポリオキシメチレンホモポリマー粉末を80℃で3時間乾燥したものに、60℃で3時間真空乾燥された表・1,2に示すポリエステルコポリマーとをプレンドし、200℃に設定された2軸ベント付押出機(条件:スクリュ回転数;100rpm、吐出3kg/hr)で溶融混練した。その際、樹脂温度は 205℃であった。

その後カッターで切断されてできたペレットを 再び80℃の乾燥機で3時間乾燥し、3オンス成形 機にて 130×110 × 3 mmのサンプルを成形した (金型温度80℃、冷却時間20秒)。そのサンプル の表面をNISSIN製プラベストST(№ 20) 〔一液型変性アクリル樹脂塗料〕で塗装した。そ の後 150℃で30分間、乾燥したのち室温に戻し碁 盤目試験を行った。

その結果を表 -1, 2に示す。また、同方法で行った比較例を表 -3, 4に示す。

実施例 13~18

エチレンオキサイド 2.8%のポリオキシメチ

で3秒間 200℃にてプレスした。プレス後室温に 戻し上記第5層のポリエステルフィルムを剥した。 サンプル面に転写されたメタリック調の部分を碁 盤目試験した。その結果を表 - 5に示す。

また、クルソジャパン製スタンピングホイルGLC700001 - 02、BRP 71620 - 02或は、カタニ産業製スタンピングホイルでの実施例16の組成物への装飾性を試験したが、いずれも碁盤目試験は0であった。

(以下余白)

実施例	(ジオー)		ール、ジカル: ジカルボン		ポリエステル コポリマーの 数平均分子量	ポリエステル コポリマー の 重 量 %	ポリオキシ メチレン樹 脂の重量%	碁盤目 試験 (個)		
1	テレフタ ル酸	イソフタ ル酸	コハク酸	グルタル酸	アジピン酸	1.4-ブタン ジオール	2.000	3	97	2
	(75)	(5)	(5)	(10)	(5)	(100)		i		
2	"	"	アジピン酸	"	1.4-ブタン ジオール	エチレン グリコール	4.800	10	90	0
	(30)	(25)	(40)	(5)	(50)	(50)				
3	"	"	コハク酸	1.6-ヘキサ ンジオール	-	_	19.000	20	80	0
	(20)	(60)	(20)	(100)					• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
4	. "	"	"	エチレン グリコール	ノナン ジオール	デカン ジオール	29.000	30	70	0
	(35)	(35)	(30)	(10)	(10)	(80)	20,000	00	10	U
5	"	"	グルタル酸	エチレン グリコール		(30)	50.000	50	. 50	0
	(10)	(10)	(80)	(100)						
6	"	"	"	"						
	(10)	(10)	(80)	(100)			1.000	50	50	i

表 - 2

実施例	(ジオー)		ール、ジカルボン 間		ポリエステル コポリマーの 数平均分子量	コポリマー	メチレン樹	碁盤目 試験 (個)		
7	テレフタ ル酸 (10)	イソフタ ル酸 (10)	コハク酸 (80)	グルタル酸 (100)			60.000	40	60	1
8	<i>"</i> (40)	(25)	アジピン酸 (30)	(5)	1.4-ブタン ジオール (50)	エチレン グリコール (50)	4.800	10	90	ı
9	<i>"</i> (50)	(25)	″ (20)	<i>"</i> (5)	<i>"</i> (50)	<i>"</i> (50)	4.800	10	90	2
10	<i>"</i> (55)	(25)	″ (15)	<i>"</i> (5)	″ (50)	<i>"</i> (50)	4.800	10	90	2
11	″ (40)	<i>"</i> (25)	ピメリン酸 (30)	″ (5)	<i>"</i> (50)	″ (50)	5.000	10	90	1
12	セパ チン酸 (40)	アゼ ライン酸 (25)	スペリン酸 (30)	<i>"</i> (5)	″ (50)	<i>"</i> (50)	5.000	10	90	0

比较例	(ジオー)		-ル、ジカルポンE		ポリエステル コポリマーの 数平均分子量		メチレン樹	碁盤目 試験(個)		
1	テレフタ ル酸 (30)	イソフタ ル酸 (58)	アジピン酸 (10)	グルタル酸 (2)	1.4-ブタン ジオール (50)	エチレン グリコール (50)	4.800	10	90	50
2	セパ チン酸 (40)	アゼ ライン酸 (45)	スベリン酸 (10)	″ (5)	<i>"</i> (50)	″ (50)	5.000	10	90	45
3	-		-	-	_	-	-	_	100	100
4	テレフタ ル酸 (45)	イソフタ ル酸 (50)	グルタル酸 (5)	エチレン グリコール (100)			50.000	50	50	90
5	" (45)	<i>"</i> (50)	アジピン 酸 (5)	(100)			50.000	50	50	85
6	(45)	″ (50)	″ (5)	1.4-ブタン ジオール (100)			51.000	50	50	80

表 - 4

比較例	(ジオー)			ボン酸の種類と 酸 100モルで	コポリマーの	ポリエステル コポリマー の 重 量 %	メチレン樹	碁盤目 試験 (個)		
7	テレフタ ル酸 (75)	イソフタ ル酸 (5)	コハク酸 (5)	グルタル酸 (10)	アジピン酸 (5)	1.4-ブタン ジオール (100)	2.000	1	99	50
8	″ (75)	<i>"</i> (5)	<i>"</i> (5)	(10)	(5)	″ (100)	2.000	60	40	10

実施例	(ジオー)		=	ポン酸の種類。 酸 100モルで	ポリエステル コポリマーの 数平均分子量	コポリマー	メチレン樹	碁盤目 試験 (個)		
13	テレフタ ル酸 (5)	イソフタ ル酸 (5)	コハク酸 (40)	グルタル酸 (40)	アジピン酸 (10)	1.4-ブタン ジオール (100)	2.000	50	50	1
14	(10)	(10)	″ (40)	(30)	(10)	(100)	5.000	40	60	0
15	(20)	(20)	″ (30)	(20)	(10)	(100)	15.000	20	80	0
16	(40)	(20)	(20)	(10)	″ (10)	(100)	32.000	10	90	0
17	(50)	(30)	(10)	(5)	(5)	(100)	49.000	3	97	1
18*	(50)	(30)	(10)	(5)	″ (5)	(100)	49.000	3	94.9	0

* トルエンジイソシアネート2重量%及びステアリルジメチルアミン 0.1重量%を含む

手続補正 鸖(館)

平成2年9月7日

特許庁長官 植松 敏 殿

- 1. 事件の表示
 - 平成 2 年特許願第7216号
- 2. 発明の名称

ポリオキシメチレン樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 (003) 旭 化 成 工 業 株 式 会 社 代 表 者 弓 倉 礼 一

4. 代 理 人

郵便番号 104 東京都中央区新富1丁目3番9号 アマイビル3階

> 電話 東京297-3607 (7549)弁理士 野 崎 銕 也

5. 補正の対象

明細魯の「発明の詳細な説明」の欄



6. 補正の内容

1. 明細書第14頁第2行〜第5行の「本発明の組成物の用途としては、…………等がある。」を「本発明の組成物の用途としては、その優れた特性を生かし、キーボードのキートップとステムの一体成形品、自動車のアウタードアハンドル、文字車、ハウジング、レバー、フロッピーディスクのシャッター材、ファスナー、低騒音ギア等に利用することができる。

また、本発明の組成物は流動性、特に溶融粘度 のせん断速度依存性が大きく、押出し成形、プロ 一成形に適するものである。

この特性を利用して、本組成物単体または他の 成形材料との複合体としてガソリンタンク本体、 ガソリンタンクフロート、或いは押出し棒および それを利用しての各種切削加工品に利用できるも のである。

特に、本発明の組成物の流動性と表面特性を生かした多層プロー成形体、例えば多層プローによるガソリンタンクは、本発明の組成物の用途として同れました。